

Zur Chemie des wasserfreien Hydrazins

Hans Bock

Dissertations-Auszug

ZUR CHEMIE DES WASSERFREIEN HYDRAZINS

Auszug aus der Inaugural-Dissertation desselben Titels
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität in München



vorgelegt von

Hans Bock

aus

Hamburg

Oktober 1958

Berichterstatter: Prof.Dr.-Ing. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 11. 1958

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Reaktionsweisen wasserfreien Hydrazins mit anorganischen Verbindungen unter Anwendung moderner apparativer Methoden an Beispielen zu untersuchen.

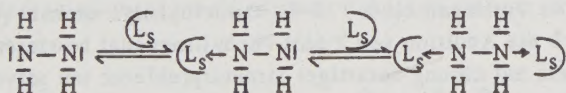
I. Darstellung wasserfreien Hydrazins

Die bislang bekannten Methoden zur Darstellung wasserfreien Hydrazins wurden kritisch gesichtet und es wurde ein apparativ einfaches Verfahren zur Gewinnung grösserer Mengen der reinen Verbindung beschrieben⁺⁾: Ausgehend vom Siedediagramm wässriger Hydrazinlösungen liess sich zeigen, dass eine Rektifikation der aus Hydrazinhydrat und Natriumhydroxyd leicht zugänglichen, 93 Gewichtsprozent Hydrazin enthaltenden flüssigen Phase unter Stickstoff als Inertgas bequem die Gewinnung grösserer Mengen mindestens 99.5-prozentigen Hydrazins im Laboratorium gestattet.

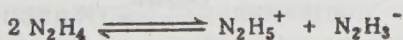
II. Physikalische Eigenschaften und Reaktionsweisen wasserfreien Hydrazins

Aus einer Betrachtung wesentlicher physikalischer Eigenschaften wasserfreien Hydrazins ergeben sich die Möglichkeiten für eine experimentelle Handhabung von Hydrazin und seinen Derivaten. Durch Molekulargewichtsbestimmungen in Abhängigkeit von der Konzentration wurde die Löslichkeit wasserfreien Hydrazins in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln näherungsweise ermittelt; Halogenkohlenwasserstoffe reagieren mit wasserfreiem Hydrazin und sind daher als Lösungsmittel ungeeignet.

Die Reaktionsweisen wasserfreien Hydrazins lassen sich in Säure/Base-Reaktionen und Redox-Reaktionen unterteilen. Die Säure/Base-Reaktionen können auf die freien Elektronenpaare des Hydrazinmoleküls zurückgeführt werden: Die zweisäurige Lewisbase Hydrazin lagert Lewissäuren zu Additionsverbindungen an:



Die Bildung von Hydrazinium- und Hydrazid-Ionen lässt sich durch das Eigendissoziationsgleichgewicht des Hydrazins:



⁺⁾ Diplomarbeit H. Bock: Über eine einfache Methode zur Darstellung wasserfreien Hydrazins, München 1955; veröffentlicht Z. anorg. allg. Chem. 293, 264 (1958).

als Protonenübergang ($\text{L}_s = \text{H}^+$) beschreiben. Die Hydrazinolyse verläuft als $\text{S}_{\text{N}2}$ -Reaktion ebenfalls über eine Anlagerung an die freien Elektronenpaare des Hydrazinmoleküls; ein Vorgang, der auch als Primärreaktion bei der Reduktion homöopolarer Verbindungen durch wasserfreies Hydrazin anzunehmen ist.

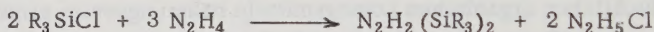
Für homöopolar substituierte anorganische Hydrazinverbindungen wird die Bezeichnung -diazan vorgeschlagen, da sich in eine derartige Nomenklatur auch zugehörige Verbindungsklassen zwanglos einfügen lassen.

III. Hydrazinolysen

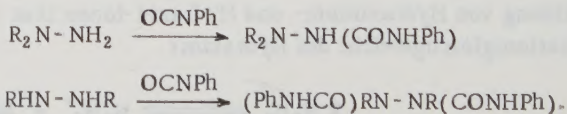
Hydrazin neigt als endotherme Verbindung zu explosionsartigem Zerfall; bei Durchführung der Hydrazinolyse als homogene Reaktion in flüssiger Phase ohne Lösungsmittel können die auftretenden Reaktionswärmen die thermische Zersetzung des konzentrierten Hydrazins einleiten. Aus diesem Grund wurden die beschriebenen Hydrazinolysen in der Hochvakuum-Apparatur als Gasphasenreaktionen unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff durchgeführt.

Die Hydrazinolyse anorganischer Verbindungen wurde am Beispiel der Alkyl-chlorsilane untersucht:

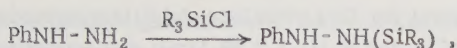
Aus Hydrazin und Trialkylchlorsilanen entstehen Hexaalkyldisildiazane:



als klare, farblose Flüssigkeiten. Nach Kalottenmodellen sind 1,1- und 1,2-disubstituierte Strukturisomere möglich, zwischen denen auf Grund der Dipolmomente, bekannter Substitutionsregelmäßigkeiten am Hydrazinmolekül, oder durch Vergleich der Siedepunkte strukturisomerer Hydrazinderivate nicht unterschieden werden kann. Ein chemischer Strukturbeweis durch Kondensationsreaktionen ist wegen der Solvolyseempfindlichkeit der Nichtmetall/Stickstoff-Bindung ebenfalls ausgeschlossen. Das Vorliegen eines 1,2-Di-trimethylsilyl-diazans ($\text{R}_3\text{Si}_2\text{NH}-\text{NH}(\text{SiR}_3)$) wurde durch die Addition von 2 Mol Phenylisocyanat bewiesen; eine Reaktion, die allgemein zur Lösung derartiger Strukturprobleme bei solvolyseempfindlichen Diazanen geeignet ist:

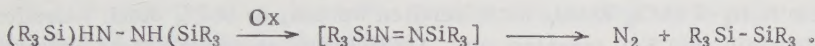


Die Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit einseitig blockierten Hydrazinen bestätigte, dass jede NH_2 -Gruppe des Hydrazinmoleküls nur einfach trimethylsilyl-substituiert werden kann



obwohl die Disubstitutionsverbindung $\text{PhNH-N(SiR}_3\text{)}_2$ sterisch nicht gehindert ist.

Die Oxydation der Hexaalkyldisilidiazane, für die so eine symmetrisch disubstituierte Struktur bewiesen wurde, könnte zu siliciumorganischen „Azo“-Verbindungen, den Hexaalkyldisilidiazanen führen



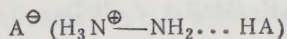
Bei der Umsetzung mit Chloranil entstanden jedoch nur Stickstoff und Hexamethyldisilan.

Bei der Hydrazinolyse difunktioneller Nichtmetallhalogenide sind als Reaktionsprodukte niedermolekulare Diazane, Ringverbindungen und höhermolekulare Ketten möglich: Die Umsetzung von Dimethylchlorsilan mit Hydrazin führte ausschliesslich zu $(\text{R}_2\text{SiNHNH})_n$ -Ketten; niedermolekulare Reaktionsprodukte liessen sich nicht fassen. Dagegen ergab die Reaktion mit 1,2-Dimethylhydrazin in der Gasphase in 84%iger Ausbeute ein 1,2-Dimethyl-1,2-Di-chlordimethylsilyldiazan $\text{R}_2\text{Si(Cl)-NR-NR-(Cl)SiR}_2$.

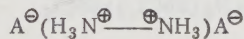
Die bislang nicht beschriebene Hydrazinolyse in der Gasphase liess sich auch mit Methyljodid durchführen und dürfte ganz allgemein ein elegantes Verfahren für die Umsetzung im Hochvakuum flüchtiger, luftempfindlicher Substanzen darstellen.

IV. Hydrazinium-Salze

Hydrazin bildet unter anderem Salze der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HA}$, deren Struktur nach einander widersprechenden Angaben in der Literatur nicht eindeutig geklärt ist: So kann ein Salz $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HA}$ entweder das Addukt der Säure HA an Hydrazinium(+1)-Salz (I) oder ein Hydrazinium(+2)-Salz (II) sein.



(I)



(II)

Zur Klärung der Frage, ob im Hydrazinmolekül auf den benachbarten Stickstoffatomen zwei gleichnamige Ladungen möglich sind, wird unter der Annahme, dass Hydrazinsalze $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HA}$ mit im solvatreien Zustand unbeständigen Säuren HA Hydrazinium(+2)-Ionen enthalten müssen, die Darstellung von Hydrazinium(+2)-Dihexachloroantimonat $\text{N}_2\text{H}_6(\text{SbCl}_6)_2$ und -Ditetrafluorborat $\text{N}_2\text{H}_6(\text{BF}_4)_2$ in wasserfreien Reaktionsmedien versucht. Dazu sind drei Wege denkbar:

- 1) Die Umsetzung der Di-Lewisäure-Additionsverbindungen von Hydrazin ($N_2H_4 \cdot 2 SbCl_5$ und $N_2H_4 \cdot 2 BF_3$) mit den wasserfreien Säuren HX.
- 2) Die Verdrängung schwächerer oder flüchtigerer Basen aus ihren Hexachloro-antimonaten oder Tetrafluorboraten mit wasserfreiem Hydrazin.
- 3) Die Umsetzung von Hydraziniumdihalogeniden $N_2H_4 \cdot 2 HX$ mit $SbCl_5$ oder BF_3 .

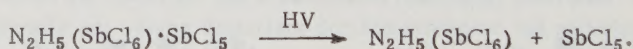
- 1) Ein $N_2H_4 \cdot 2 SbCl_5$ konnte nicht erhalten werden, da $SbCl_5$ durch wasserfreies Hydrazin zum Teil reduziert wird. Aus Hydrazin und Bortrifluorid entstanden Reaktionsprodukte, die infolge der langsamen BF_3 -Absorption durch primär gebildetes festes Hydrazin-Monobortrifluorid in ihrer Zusammensetzung zwischen der Mono- und der Di-Additionsverbindung lagen.
- 2) Die Reaktion wasserfreien Hydrazins mit Salzen schwächerer Basen führte nicht zu den gesuchten Hydrazinium(+2)-Salzen: Bei der Umsetzung mit Di-äthylxonium-hexachloroantimonat $R_2OH^{\oplus}(SbCl_6)^{\ominus}$ entwickelte sich Chlorwasserstoff und mit Ammoniumtetrafluorborat entstand nur Hydrazinium(+1)-tetrafluorborat.
- 3) Aus Antimonpentachlorid und Hydraziniumdichlorid wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, das in inerten Lösungsmitteln unter Abspaltung von 1 Mol Chlorwasserstoff in Hydrazinium(+1)-hexachloroantimonat-Antimonpentachlorid überging:



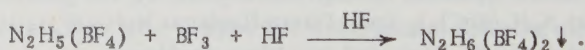
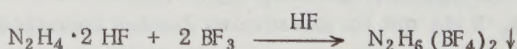
Die Verbindung liess sich auch aus Hydraziniummonochlorid und Antimonpentachlorid darstellen:



und spaltete im Hochvakuum bereits bei Zimmertemperatur unter Bildung von Hydrazinium(+1)-hexachloroantimonat 1 Mol $SbCl_5$ ab:



Dagegen fiel beim Einleiten von Bortrifluorid in eine Lösung von Hydraziniumdifluorid oder Hydrazinium(+1)-tetrafluorborat in wasserfreiem Fluorwasserstoff das gesuchte Hydrazinium(+2)-Ditetrafluorborat $N_2H_6(BF_4)_2$ aus:



Hydrazinium(+2)-ditetrafluorborat spaltete beim Erhitzen über KOH im Hochvakuum ebenfalls 1 Mol Fluorwasserstoff ab:



und ging in Hydrazinium(+1)-tetrafluorborat-Bortrifluorid über.

Beim Lösen von Hydraziniumdichlorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff entstand unter HCl-Entwicklung ein $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 4 \text{HF}$, aus dem sich im Hochvakuum über KOH Hydraziniumdifluorid absublimieren liess.

Ein Vergleich der aufgenommenen Ultrarot-Spektren verschiedener Hydrazinsalze weist auf das Vorliegen von Hydrazinium(+2)-Ionen in $\text{N}_2\text{H}_6(\text{BF}_4)_2$ und $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ hin. Ein exakter Beweis ist hier jedoch erst durch Elektronenbeugungsaufnahmen oder Messung des N/N-Abstandes über eine Röntgenstrukturanalyse möglich.

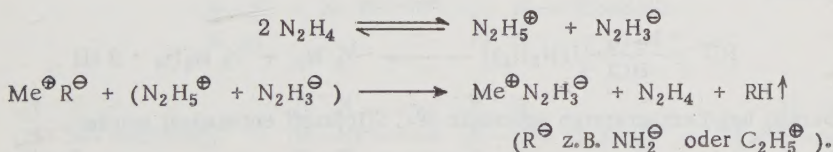
Die Untersuchungen über die Existenz von Hydrazinium(+2)-Salzen führen zu dem Ergebnis, dass sich Hydrazinium(+2)-Ionen nur in sauren Reaktionsmedien zu bilden scheinen und in wässriger Lösung unter Abgabe von Protonen in Hydrazinium(+1)-Ionen übergehen:



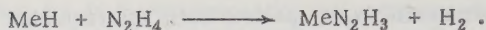
was auch durch Vergleich der zweiten Basendissoziationskonstante des Hydrazins mit dem Ionenprodukt des Wassers belegt werden kann. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass das in der Literatur beschriebene Hydrazin-Disulfat $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$, das durch Auflösen von Hydrazinsulfat in konzentrierter Schwefelsäure erhalten wird, ebenfalls Hydrazinium(+2)-Ionen enthält.

V. Hydrazide

Die Bildung von Metallhydraziden aus wasserfreiem Hydrazin und Metallamiden oder Metallalkylen lässt sich als Säure/Base-Reaktion der im Hydrazinsystem als Säure wirksamen N_2H_5^+ -Ionen auffassen:



Aus diesem Grund wurde die Eignung von Metallhydriden ($\text{R}^{\ominus} = \text{H}^{\ominus}$) zur Darstellung von Metallhydraziden aus wasserfreiem Hydrazin untersucht:



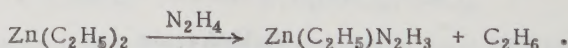
In inerten Reaktionsmedien verläuft die heterogene Reaktion zwischen festem Metallhydrid und wasserfreiem Hydrazin wegen der Unlöslichkeit des an der Hydridoberfläche gebildeten Metallhydrazids nur langsam und unvollständig (Ausbeuten: Lithiumhydrazid 87%, Natriumhydrazid 50%, Calciumhydrazid 13%). Alkylhydrazine reagierten mit Lithiumhydrid unter den angewandten Bedingungen überhaupt nicht. Dagegen führte die Umsetzung des in Tetrahydrofuran löslichen Aluminiumwasserstoffs mit Hydrazin im Molverhältnis 1:3 in heftiger Reaktion zu einem Produkt der Zusammensetzung $\text{Al}(\text{N}_2\text{H}_3)_3$. Das Vorliegen eines definierten Aluminiumtrihydrazids ist jedoch nicht gesichert, da bei Anwendung eines Überschusses an Hydrazin ein Reaktionsprodukt der Buttozusammensetzung $(\text{Al}_4\text{N}_6\text{H}_3)_n$ entsteht.

Die Ausbeute an Metallhydraziden ist demnach wesentlich von Löslichkeiten beeinflusst. Günstig wäre die nicht ungefährliche Umsetzung von Metallhydriden mit überschüssigem wasserfreiem Hydrazin ohne Lösungsmittel, da die Metallhydrazide in wasserfreiem Hydrazin löslich sind.

Aus der Lösung von Calciumboranat in Tetrahydrofuran fiel auf Zusatz von Hydrazin eine schwerlösliche Hydrazin-Additionsverbindung $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{THF}$ aus; eine Gasentwicklung wurde nicht beobachtet.

Weitere Untersuchungen über die Bildung von Hydraziden führten zu folgenden Ergebnissen:

Die quantitative Verfolgung der Reaktion von Zinkdiäthyl mit wasserfreiem Hydrazin ergab, dass das in der Literatur beschriebene Hydrazin-Zink $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_2)$ in Wirklichkeit ein Äthyl-Zinkhydrazid ist:



Die analoge Magnesiumverbindung $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_2\text{H}_3$ wurde ebenfalls dargestellt.

Bei der Hydrazinolyse von Jod(+1)-chlorid liess sich kein Jod(+1)-hydrazid isolieren:



da bereits bei Temperaturen unterhalb 0°C Stickstoff entwickelt wurde.

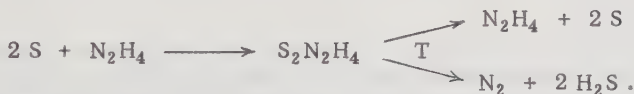
Die Darstellung von Natriumhydrazid aus Natriummetall und wasserfreiem Hydrazin, die durch Anwendung von unter siedendem Toluol gepulvertem Natrium modifiziert wird, verläuft als Redox-Reaktion unter Bildung von Ammoniak als Reduktionsprodukt:



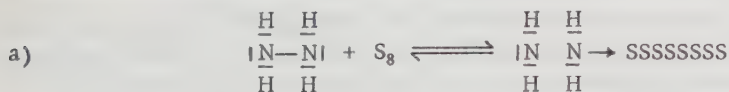
Die beschriebenen Untersuchungen wurden in einem splittersicher abgeschlossenen Teil der Hochvakuum-Apparatur durchgeführt, da Metallhydrazide an der Luft explodieren.

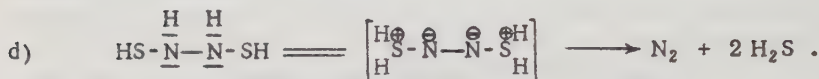
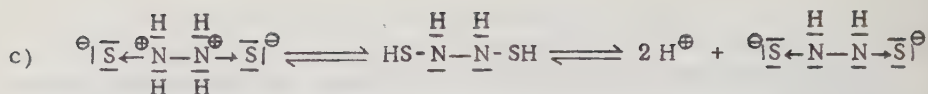
VI. Wasserfreies Hydrazin als Reduktionsmittel

Die Hydrazinolyse von Schwefel(+2)-chloriden verläuft als Redox-Reaktion. Bei den Umsetzungen bildete sich ausser Hydraziniummonochlorid, Stickstoff und Schwefelwasserstoff ein rotes viskoses Öl, das sich — im Gegensatz zur in der Literatur beschriebenen quantitativen Reduktion des Schwefels durch Hydrazin zu Schwefelwasserstoff — bei Temperaturen unter 0° C oder als Lösung in Pyridin aus Schwefel und Hydrazin gewinnen liess. Leitfähigkeitstitrations in Pyridin ergaben bei einem Mol-Verhältnis Schwefel·Hydrazin = 2:1, das über der Löslichkeit (1 Mol Schwefel in 2 Mol Hydrazin) liegt, ein ausgeprägtes Maximum. Das Molekulargewicht des roten Öles betrug in Formamid etwa 80; die thermische Zersetzung führte je nach den angewandten Bedingungen zu Hydrazin und Schwefel oder Stickstoff und Schwefelwasserstoff:



Das rote Öl war somit ein thermisch instabiles Intermediärprodukt der Reduktion von Schwefel durch wasserfreies Hydrazin. Nach den Versuchsergebnissen lag keine einheitliche Verbindung, sondern ein Reaktionsgemisch vor. Als Reaktionsmechanismus wurde heteropolare Aufspaltung des S_8 -Ringes (a), Abbau der Schwefelketten über eine Reihe von Gleichgewichten (b) und Tautomerisierung der entstehenden Hydrazin/Schwefel-Additionsverbindung zum Disulphydryl-diazan HS-NH-NH-SH angenommen, das als schwache Schwefel-Protensäure das gemessene Leitfähigkeitsmaximum bedingt (c) und den Zerfall in Stickstoff und Schwefelwasserstoff verstehen lässt (d):





Der aufgestellte Reaktionsmechanismus wird durch die Versuchsergebnisse, durch in der Literatur beschriebene $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen des elementaren Schwefels und vor allem durch Untersuchungen an Schwefel/Amin-Systemen gestützt.

So ergaben Leitfähigkeitsmessungen an Schwefel/Amin-Systemen in Pyridin je nach der Basizität des eingesetztenamins 3 Gruppen von Leitfähigkeitskurven, die sich unter der Annahme, dass die Leitfähigkeit vorwiegend durch Protonen bedingt wird, als Bestätigung des aufgestellten Reaktionsmechanismus deuten lassen: Leitfähigkeitsmaxima traten nur bei Aminen einer Basizitätskonstante von 10^{-5} bis 10^{-7} auf, da hier die geringere Basizität des Stickstoffs, die noch zur Aufspaltung des S_8 -Ringes ausreicht, Bildung und Dissoziation der Sulphydrylamin-Gruppen begünstigt.

Die Umsetzung von Schwefel mit Diäthylamin bei erhöhter Temperatur ($>100^\circ\text{C}$) führte nicht zu dem erwarteten Diäthylsulphydrylamin R_2NSH , sondern zu N-Äthylthioacetamid. Versuche zur Isolierung von Diäthylsulphydrylamin aus den roten Schwefel/Diäthylamin-Lösungen in Pyridin als Schwermetall-aminsulfid ergaben eine weisse Quecksilber- und eine hellgelbe Wismutverbindung, die sich im Licht zu den entsprechenden Sulfiden zersetzen.

In der Literatur finden sich Beobachtungen aufgezeichnet, die eine ähnliche Deutung wie im Falle der Umsetzung von Schwefel mit Hydrazin zulassen: So löst sich gelber Phosphor in wasserfreiem Hydrazin mit schwarzbrauner Farbe, die Lösung entwickelt langsam Phosphin. Metallisches Arsen ergibt ebenfalls eine gefärbte Lösung, aus der sich beim Stehen rotbraune Flocken abscheiden.

Reduktionen homöopolarer Verbindungen mit wasserfreiem Hydrazin sind noch wenig untersucht. Eine allgemeine Gültigkeit des auf Grund der Versuchsergebnisse postulierten Reaktionsmechanismus, dessen Primärschritt in einer nukleophilen Substitution über die freien Elektronenpaare des Hydrazinmoleküls besteht, kann erst durch die Untersuchungen weiterer Redox-Reaktionen wasserfreien Hydrazins bewiesen werden.

VII. Ausblick

Die Untersuchungen über Reaktionsweisen wasserfreien Hydrazins mit anorganischen Verbindungen sind mit vorstehend beschriebenen Versuchen nicht abgeschlossen. So ist zu erwarten, dass geeignete Reaktionen vom Hydrazin, als dem nächsthöheren Homologen des Ammoniaks, zu höheren Stickstoffwasserstoffen führen. Vorversuche zur Darstellung eines 1,2-Dimethyltriazans RHN-NR-NH_2 , über die am Schluss der vorliegenden Arbeit berichtet wird, deuten darauf hin, dass unter geeigneten Bedingungen die Isolierung anorganischer Derivate höherer Stickstoffwasserstoffe nicht ausgeschlossen ist. Die weiterhin beabsichtigten Untersuchungen werden zeigen, ob es auch in dieser Richtung gelingt, die so vielfältige Chemie der Stickstoff/Wasserstoff-Verbindungen weiter auszubauen.

Lebenslauf

Am 5.10.1928 wurde ich, Hans Bock, als Sohn des damaligen Polizeioberleutnants Paul Bock und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Lis, in Hamburg geboren.

Von 1934 bis 1939 besuchte ich die Volksschule in Hamburg, München, Kaufbeuren/Allgäu, Liegnitz/Schlesien und Dresden. Von Herbst 1939 bis Ende 1944 war ich Schüler der Freiherr von Fletcher Schule in Dresden und der Adolf Hitler Schule in Pirna/Elbe und anschliessend bis Mai 1945 als Fallschirmjäger im Osten eingesetzt. Das Reifezeugnis erhielt ich im Juli 1948 an der Oberrealschule in Kaufbeuren.

Seit dem Sommersemester 1949 bin ich an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München immatrikuliert, legte im November 1951 das Diplom-Vorexamen und im Juni 1954 das Diplom-Hauptexamen ab. Im Mai 1953 wurde ich als Stipendiat in die Studienstiftung des Deutschen Volkes aufgenommen und verehelichte mich im Februar 1954 mit Dr.rer.nat. Luise Eisenreich. Im Jahre 1955 war ich wegen eines schweren Motorradunfalles von der Universität München beurlaubt. Diplom- und Doktorarbeit wurden anschliessend unter der Leitung von Prof.Dr. E.Wiberg im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt, wo ich seit August 1956 als Assistent mit der Betreuung des qualitativ-analytischen Praktikums beauftragt bin.

